



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 41 36 539 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C12 C 9/02**  
A 23 L 1/221  
// B01J 20/10, 20/04,  
20/08, 20/26, 20/28

②1 Aktenzeichen: P 41 36 539.9  
②2 Anmeldetag: 6. 11. 91  
④3 Offenlegungstag: 7. 5. 92

*erloschen?*

DE 41 36 539 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
06.11.90 JP 300376/90

⑦1 Anmelder:  
Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd., Hyogo, JP;  
Suntory Ltd., Osaka, JP

⑦4 Vertreter:  
Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Tauchner, P.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Heunemann, D., Dipl.-Phys.  
Dr.rer.nat.; Rauh, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Hermann, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Schmidt, J.,  
Dipl.-Ing.; Jaenichen, H., Dipl.-Biol. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte; Tremmel, H., Rechtsanw., 8000  
München

⑦2 Erfinder:  
Ogasahara, Johji, Osaka, JP; Ono, Miyoko, Takatuki,  
Osaka, JP; Hamatani, Kazuhiro, Osaka, JP;  
Takahashi, Masakazu, Hyogo, JP

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Hopfenextrakten und die gemäß diesem Verfahren erhaltenen Hopfenextrakte

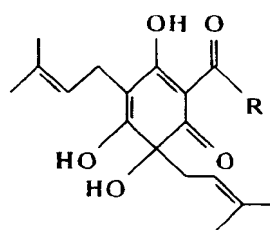
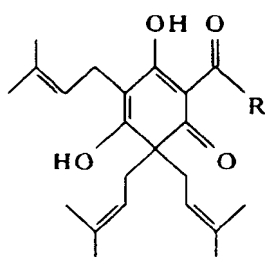
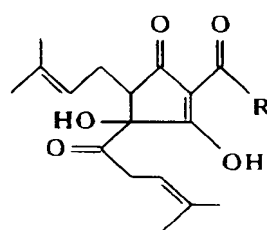
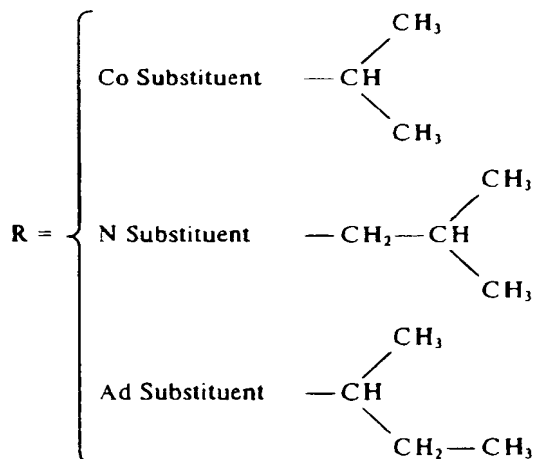
⑤7 Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Hopfenextrakten mit geringen Anteilen an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften beschrieben, bei dem der Hopfenextrakt aus trockenem Hopfen unter Verwendung von rückgeführtem Kohlendioxid extrahiert wird. Dabei wird trockenes Kohlendioxid in subkritischem oder superkritischem Zustand verwendet. Ferner wird gemäß diesem Verfahren erhältlicher Hopfenextrakt beschrieben. Der so erhaltene Hopfenextrakt eignet sich sehr gut zur Herstellung von hochwertigem Bier mit herbem und erfrischendem Geschmack.

DE 41 36 539 A 1

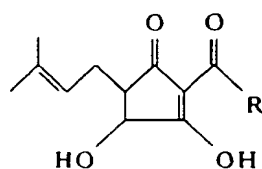
## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hopfenextrakten. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Hopfenextrakten mit verminderten Anteilen an beeinträchtigenden Harzprodukten unter Verwendung von trockenem Kohlendioxid in einem subkritischen oder superkritischen Zustand als Extraktionsmittel. Ferner betrifft die Erfindung die gemäß diesem Verfahren gewonnenen Hopfenextrakte.

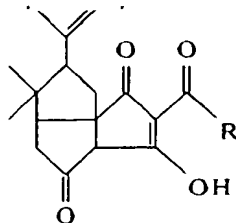
Hopfen stellt einen der Hauptrohstoffe für Bier dar und wird zur Erzielung eines charakteristischen Aromas und eines erfrischenden bitteren Geschmacks von Bier verwendet. Beim Sieden von Hopfen zusammen mit der Würze vor Durchführung des Fermentationsverfahrens werden essentielle Öle, die Aromastoffe und die für den erfrischenden bitteren Geschmack verantwortlichen Geschmackskomponenten liefern, extrahiert. Anschließend findet eine thermische Isomerisierung statt, wobei die Würze das charakteristische Hopfenaroma erhält. Beim vorstehend beschriebenen Verfahren isomerisieren während des Siedens der Würze die bitter schmeckenden Komponenten, z. B.  $\alpha$ -Säuren (Formel 1) als Hauptbestandteil der weichen Harze (soft resins) von Hopfen zu wasserlöslichen, bitter schmeckenden Komponenten, hauptsächlich Iso- $\alpha$ -säuren (Formel 3) während des Siedens der Würze, wodurch dem Bier ein erfrischender, herb bitterer Geschmack verliehen wird. Aus den  $\beta$ -Säuren (Formel 2), einer weiteren Hauptkomponente der weichen Harze von Hopfen, wird nur eine sehr geringe Menge extrahiert und in die Würze übertragen, was auf die äußerst geringe Wasserlöslichkeit zurückzuführen ist.

(1)  $\alpha$ -Säuren(2)  $\beta$ -Säuren(3) Iso- $\alpha$ -Säuren

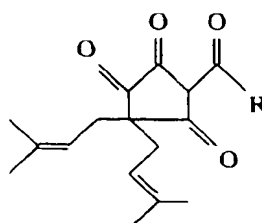
Hopfen steht nicht das ganze Jahr über in frischer Form zur Verfügung. Daher muß er nach der Ernte in getrockneter Form, beispielsweise in Form von Vollhopfen, Hopfenpulver, Hopfenpellets und dgl., gelagert und eingesetzt werden. Hopfen ist außerdem sehr stark oxidationsempfindlich. Werden die  $\alpha$ -Säuren oder  $\beta$ -Säuren als Hauptkomponenten der weichen Harze von Hopfen oxidiert, so ergeben sich Harzprodukte mit ungünstigen Eigenschaften (deteriorated resin products), wie Humulinsäuren (Formel 4), Tricyclodehydroisohumulone (Formel 5) und Hulupone (Formel 6), die extrahiert und in die Würze übertragen werden. Der Großteil davon gelangt in das Bier, da sie in Wasser sehr gut löslich sind.



(4) Humulininsäuren



(5) Tricyclodehydroisohumulone



(6) Hulupone

Liegen diese Harzprodukte mit ungünstigen Eigenschaften im Bier vor, so beeinträchtigen sie die Bierqualität. Der Grad der Bildung dieser beeinträchtigenden Harzprodukte hängt von den Bedingungen bei der Hopfentrocknung, der Verarbeitung und Lagerung sowie von anderen Faktoren ab. Im Hinblick auf den Bildungsmechanismus und die Einflüsse auf die Bierqualität haben die Erfinder der vorliegenden Anmeldung bereits umfangreiche Untersuchungen durchgeführt (M. Ono, Y. Kakudo, R. Yamamoto, K. Nagami und J. Kumada, J. Amer. Soc. Brew. Chem., Bd. 45 (1987), Zeilen 61 – 69).

Wie vorstehend erwähnt, ist Hopfen oxidationsempfindlich. Oxidierter Hopfen beeinträchtigt die Bierqualität. Daher sind während der Trocknungs- und Verarbeitungsstufe eine Entgasung und eine strikte Temperaturkontrolle erforderlich. Für die Lagerung ist ein Lagerraum mit umfangreicher Kühleinrichtung erforderlich, wobei auch hier ein hoher Kontrollaufwand notwendig ist.

Auf der anderen Seite gibt es ein Verfahren, bei dem nur die gewünschten Komponenten aus dem Hopfen mit organischen Lösungsmitteln extrahiert werden und diese Hopfenextrakte anstelle des Hopfens selbst eingesetzt werden. In diesem Fall werden die erwünschten Komponenten in Form von konzentrierten Hopfenextrakten gelagert. Die Hopfenextrakte bieten den Vorteil einer einfachen Handhabung sowie eines verminderten Raumbedarfs bei der Lagerung. Jedoch ergeben sich bei unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln hergestellten Hopfenextrakten die nachstehend aufgeführten Schwierigkeiten.

1) Harte Harze, Tannin, Fette, Wachse und Pigmente, wie Chlorophyll, werden zusammen mit den im Hinblick auf das Bieraroma erwünschten Komponenten extrahiert, und die Hopfenextrakte lassen in bezug auf ihre Färbung zu wünschen übrig. Unter Verwendung derartiger Extrakte hergestelltes Bier kann in bezug auf die Frische zu wünschen übrig lassen und ein Übermaß an verschiedenen Geschmackskomponenten enthalten.

2) Es steht zu befürchten, daß schädliche organische Lösungsmittel in den Hopfenextrakten verbleiben.

3) Beim Abdestillieren des organischen Lösungsmittels entweichen Aromakomponenten, und der Anteil an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften nimmt aufgrund der Erwärmung zu.

Ein Verfahren zur wirksamen Extraktion von wünschenswerten Komponenten aus den natürlichen Produkten, bei dem keine Schwierigkeiten aufgrund von Resten organischer Lösungsmittel auftreten, besteht in der Extraktion mit einem superkritischen Fluid unter Verwendung von Kohlendioxid (DE-OS 21 27 618). Beispiele für die Anwendung dieses Verfahrens finden sich in JP-B-44 864/1973 und JP-B-41 375/1989 und US-41 04 409 und US-43 44 978.

Jedoch hat keines dieser bekannten Verfahren das Ziel, Hopfenextrakte mit einem verminderten Anteil an Harzprodukten mit nachteiligen Eigenschaften bereitzustellen. Es werden lediglich ein superkritisches Fluid-Extraktionsverfahren unter Verwendung von Kohlendioxid und ein Herstellungsverfahren für Hopfenextrakte mit niedrigem Tanningehalt offenbart.

Auf der Grundlage des vorstehend beschriebenen Verfahrens wurde erfindungsgemäß versucht, Kohlendioxid in einem subkritischen oder superkritischen Zustand zur Herstellung von Hopfenextrakten, die einen verminderten Anteil an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften besitzen, zu verwenden.

Es wurde jedoch festgestellt, daß bei der Rückführung und erneuten Verwendung von Kohlendioxid nach der Extraktion und Abtrennung der Hopfenextrakte das gewünschte Ziel nicht erreicht werden kann, was auf eine gleichzeitige Extraktion eines Teils der Harzprodukte mit ungünstigen Eigenschaften zurückzuführen ist. Wird aber andererseits Kohlendioxid nicht zurückgeführt, sondern nach der Abtrennung der Hopfenextrakte an die Atmosphäre abgegeben, so läßt sich die Menge an gleichzeitig extrahierten Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften verringern, jedoch ist eine große Menge an frischem Kohlendioxid erforderlich, was zu einer Verteuerung der Herstellung der Hopfenextrakte führt. Außerdem bringt das Entlüften des Kohlendioxids an die Atmosphäre insofern ein Problem mit sich, als für Hopfen charakteristische, erwünschte Aromakomponenten dabei entweichen.

Obgleich auch einige andere Verfahren zur Verfügung stehen, bei denen die gewünschten Komponenten, z. B. weiche Harze und essentielle Öle, selektiv unter genau eingestellten Abtrennbedingungen abgetrennt werden oder bei denen die Harzprodukte mit ungünstigen Eigenschaften selektiv abgetrennt und entfernt werden, sind diese Verfahren aus wirtschaftlichen und betriebstechnischen Gründen nachteilig, da die erforderliche Einrichtung kompliziert und die Verfahrenskontrolle aufwendig ist.

Wie vorstehend erwähnt, ist es bei den herkömmlichen Verfahren schwierig, die Herstellung von Hopfenextrakten mit einem Gehalt an großen Mengen der gewünschten Komponenten und verringerten Mengen an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften ohne einen Verlust an Aromakomponenten auf wirtschaftliche und wirksame Weise zu bewerkstelligen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Hopfenextrakten mit einem verminderten Gehalt an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften unter Verwendung von trockenem Kohlendioxid in einem subkritischen oder superkritischen Zustand als Extraktionsmittel bereitzustellen.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß bei der Durchführung der Extraktion unter Verwendung von Kohlendioxid in einem subkritischen oder superkritischen Zustand eine Korrelation zwischen dem Wassergehalt im Kohlendioxid und der Menge an extrahierten Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften besteht und daß der Wassergehalt die Löslichkeit der Harzprodukte mit ungünstigen Eigenschaften im Kohlendioxid beeinflusst.

Somit wurde auf der Grundlage der Erkenntnis, daß das Wasser im Kohlendioxid die Löslichkeit von einigen Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften im Kohlendioxid erhöht, erfindungsgemäß festgestellt, daß eine Extraktion von Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften unterdrückt werden kann, indem man den Wasseranteil im Kohlendioxid vermindert.

Beim Wasser im Kohlendioxid handelt es sich vorwiegend um Wasser, das beim Kontakt mit rohem Hopfenmaterial übertragen wird. Kohlendioxid selbst enthält nur Spuren Mengen an Wasser. Werden daher Hopfenextrakte unter Verwendung von rückgeführtem und erneut verwendetem Kohlendioxid extrahiert, so stammt fast das gesamte Wasser im Kohlendioxid aus dem Wasser im Hopfen.

Im allgemeinen enthält das verwendete rohe Hopfenmaterial 5 bis 20 % Wasser. Soll der Wasseranteil verringert werden, so läßt sich dies leicht erreichen, indem man den Trocknungsgrad des rohen Hopfenmaterials erhöht. Jedoch ist dieser Weg aus verschiedenen Gründen unerwünscht, da eine Trocknung über das normale Maß hinaus nicht nur teuer ist, sondern auch einen Verlust an Aromakomponenten führt, aufgrund der Erhitzung zu einem Anstieg des Anteils an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften bewirkt und beim Hopfen die Gefahr von Absorptionerscheinungen während der Lagerung mit sich bringt.

Daher ist es für eine Verringerung des Wassergehalts in Kohlendioxid einfacher und wirtschaftlicher, ein Verfahren anzuwenden, bei dem rückgeführtes und erneut verwendetes Kohlendioxid in Kontakt mit einem Trockenmittel gebracht wird, um das darin enthaltene Wasser, das aus dem rohen Hopfenmaterial übertragen worden ist, zu entfernen.

Die Erfindung beruht somit auf den vorstehenden Befunden. Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung von Hopfenextrakten, die einen verminderten Anteil an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften enthalten, bei dem man Hopfen mit rückgeführtem und erneut verwendetem Kohlendioxid in einem subkritischen oder superkritischen Zustand extrahiert und das dadurch gekennzeichnet ist, daß das verwendete Kohlendioxid trocken ist.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Hopfenextrakte, die gemäß dem vorstehend genannten Verfahren erhalten worden sind.

Fig. 1 zeigt ein Fließdiagramm einer Ausführungsform der Erfindung, wobei die Bezugszeichen 1 bis 8 folgende Bedeutungen haben: Kohlendioxid-Behälter 1, Kompressor 2, Wärmetauscher 3, Extraktionskammer 4, Druckreduzierventil 5, Trennkammer 6, Trockenkammer 7 und Kühler 8.

Wie vorstehend erwähnt, beträgt der Wassergehalt in Hopfen 5 bis 20%. Bei einer Extraktion von Hopfen mit trockenem Kohlendioxid ergibt sich bei der Extraktbildung eine Extraktion von Wasser. Dabei kann der Wassergehalt im Kohlendioxid auf geeignete Weise eingestellt werden, indem man die Extraktionsbedingungen, wie die Menge des rückgeführten Kohlendioxids und die Extraktionstemperatur variiert. Normalerweise beträgt der Wassergehalt im Kohlendioxid 1000 bis 5000 ppm.

Nachdem das Kohlendioxid für das Extraktions- und Abtrennverfahren eingesetzt worden ist, wird es in Kontakt mit einem Trockenmittel gebracht, um nach der Abtrennung der Hopfenextrakte Wasser zu entfernen. Da der Anteil an gleichzeitig mit den Hopfenextrakten aus dem Hopfen extrahierten Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften mit sinkendem Wasseranteil im Kohlendioxid abnimmt, ist es erforderlich, den Wassergehalt möglichst gering zu halten. Dabei lassen sich hochwertige Hopfenextrakte, die im wesentlichen keine Harzprodukte mit ungünstigen Eigenschaften oder erheblich verringerte Mengen daran enthalten, erzielen, indem man die Extraktion in einem subkritischen oder superkritischen Zustand des Kohlendioxids, dessen Wassergehalt nach dem Kontakt mit dem Trockenmittel höchstens 1000 ppm und vorzugsweise höchstens 500 ppm beträgt, durchführt. Übersteigt der Wassergehalt den Wert von 1000 ppm, so wird keine Verringerung der Menge an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften erzielt, und die Ergebnisse sind im wesentlichen die gleichen, die man erhält, wenn man rückgeführtes und erneut verwendetes Kohlendioxid ohne Kontakt mit einem Trockenmittel einsetzt.

Obgleich erfindungsgemäß als Rohmaterialien verschiedenartige Hopfenprodukte unter Einschluß von vollständigem Hopfen, Hopfenpulver, Hopfenpellets und gemahlene Hopfenprodukten, die alle nach einem üblichen Trocknungsverfahren getrocknet worden sind, verwendet werden können, ist es im Hinblick auf den Extraktionswirkungsgrad vorteilhaft, Hopfen in gemahlener Form einzusetzen.

Da nicht nur die Form des Hopfens, sondern auch die Art, die Qualität und andere Merkmale des rohen Hopfenmaterials in erheblichem Umfang die Qualität der erhaltenen Hopfenextrakte und somit die Qualität des Biers beeinflussen, muß vorher eine sorgfältige Auswahl des Hopfenmaterials getroffen werden.

Bei dem erfindungsgemäß als Extraktionsmittel verwendeten subkritischen oder superkritischen Kohlendioxid handelt es sich um ein unbrennbares, unschädliches, billiges und leicht handzuhabendes Produkt mit einer kritischen Temperatur von 31,3°C und einem kritischen Druck von 72,9 at. Ferner weist das superkritische Fluid eine Dichte in der Nähe einer Flüssigkeit und einen hohen Wert des Diffusionskoeffizienten in der Nähe von Gas auf, so daß es aufgrund dieser Eigenschaften dazu in der Lage ist, rasch große Mengen an verschiedenen Verbindungen in hoher Ausbeute zu extrahieren. Außerdem läßt sich superkritisches Kohlendioxid leicht aus den Extrakten abtrennen, indem man den Druck oder die Temperatur geringfügig verändert. Eine weitere vorteilhafte Eigenschaft von Kohlendioxid ist dessen bakteriostatische oder bakterizide Wirkung. Es ist somit für den Menschen unschädlich und hygienisch vorteilhaft. Aus diesen Gründen eignet es sich insbesondere zur

Verwendung für Nahrungs- und Arzneimittel und ganz besonders zur Herstellung von Hopfenextrakten, dem Produkt, auf das die Erfindung abgestellt ist.

Wird trockenes subkritisches oder superkritisches Kohlendioxid als Extraktionsmittel verwendet, so muß der Druck und die Temperatur des Kohlendioxids in der Extraktionskammer während der Extraktion normalerweise im Bereich von 60 bis 400 kg/cm<sup>2</sup> und vorzugsweise von 100 bis 350 kg/cm<sup>2</sup> bzw. auf 25 bis 100°C und vorzugsweise 30 bis 70°C gehalten werden. Der Grund hierfür ist, daß über diese Obergrenzen hinausgehende Drücke und Temperaturen zu erhöhten Kosten für die Vorrichtung führen, was aus wirtschaftlichen Gründen unerwünscht ist. Drücke und Temperaturen unterhalb der jeweiligen Untergrenzen behindern eine wirksame Hopfenextraktion.

Was die Trennbedingungen in der Trennkammer betrifft, werden günstige Ergebnisse erzielt, wenn der Druck und die Temperatur bei 20 bis 150 kg/cm<sup>2</sup> und vorzugsweise bei 30 bis 100 kg/cm<sup>2</sup> bzw. bei 25 bis 100°C und vorzugsweise bei 30 bis 70°C gehalten werden. Es ist auch möglich, selektiv eine spezielle Komponente, die frei von Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften ist, zu erhalten, indem man die Trennbedingungen, z. B. den Druck und die Temperatur des Trennungsvorgangs, zeitlich variiert oder indem man die Trennung in einer Anzahl von Stufen durchführt.

Vorzugsweise wird der Kontakt des Trockenmittels mit dem Kohlendioxid erreicht, indem man Kohlendioxid vor der Rückführung in die Extraktionskammer und nach der Abtrennung der Hopfenextrakte durch eine mit einem Trockenmittel gepackte Kammer fließen läßt. Dieses Verfahren erweist sich als besonders wirksam und hat einen geringen Einfluß auf die Hopfenextrakte.

Erfindungsgemäß können verschiedene übliche Trockenmittel verwendet werden. Beispiele für derartige Trockenmittel sind Kieselgel, Calciumchlorid, Calciumsulfat, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Wasser-absorbierende Harze (z. B. Aquakeep, Produkt der Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.) und poröse Materialien, z. B. Molekularsiebe, wobei Kieselgel, Calciumchlorid, Molekularsiebe und dgl. bevorzugt werden, da sie leicht zugänglich, preiswert und vom nahrungsmittelhygienischen Standpunkt aus erwünscht sind.

Bei Extraktion von Hopfen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man einen Hopfenextrakt mit einem verringerten Anteil an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften. Der hier verwendete Ausdruck "verringertes Anteil an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften" schließt auch den Fall ein, in dem im wesentlichen überhaupt kein Harzprodukt mit ungünstigen Eigenschaften enthalten ist. Wird gewöhnlicher Hopfen als Ausgangsmaterial verwendet, so wird erreicht, daß im wesentlichen überhaupt keine Harzprodukte mit ungünstigen Eigenschaften anfallen, wie in den nachstehenden Beispielen beschrieben ist. Auch bei Verwendung von minderwertigen Hopfenpellets, bei denen absichtlich ein erhöhter Anteil an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften gegeben ist, ist der Anteil an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften, die zusammen mit den Hopfenextrakten extrahiert werden, sehr gering.

Nachstehend wird eine Ausführungsform der Erfindung, bei der trockenes Kohlendioxid in einem subkritischen oder superkritischen Zustand als Extraktionsmittel verwendet wird, anhand des in Fig. 1 gezeigten Strömungsdiagramms näher beschrieben.

Fig. 1 erläutert einen Fall, wo eine Trocknungskammer 7 im Anschluß an eine Trennkammer 6 angeordnet ist.

In Fig. 1 wird Kohlendioxid, das mittels eines Kompressors 2 auf einen gegebenen Druck komprimiert worden ist, aus einem Kohlendioxid-Behälter 1 durch einen Wärmetauscher 3 zur Erwärmung auf eine bestimmte Extraktionstemperatur geführt und sodann in eine Extraktionskammer 4 geleitet, wobei ein subkritischer oder superkritischer Zustand aufrechterhalten wird. Die Extraktionskammer 4 ist mit rohem Hopfenmaterial beschickt.

Nach Extraktion mit dem subkritischen oder superkritischen Kohlendioxid wird der kohlendioxidhaltige Extrakt zur Verringerung des Drucks durch ein Druckreduzierventil 5 geleitet und sodann in eine Trennkammer 6 gebracht, wo die Extrakte vom Kohlendioxid abgetrennt werden. Nach Abtrennung der Extrakte wird das Kohlendioxid in eine Trockenkammer 7 geleitet, wo das Wasser im Kohlendioxid durch das vorgelegte Trockenmittel entfernt wird. Das auf diese Weise getrocknete Kohlendioxid wird in einem Kühler 8 gekühlt und verflüssigt und über einen Kompressor 2 zurückgeführt. Auf diese Weise wird das als Extraktionsmittel verwendete subkritische oder superkritische Kohlendioxid zur Entfernung von Wasser auf einen Gehalt von höchstens 1000 ppm getrocknet und sodann als trockenes Kohlendioxid zurückgeführt.

Das vorstehend charakterisierte erfindungsgemäße Verfahren bringt folgende Vorteile mit sich.

- 1) Bei der Extraktion von Hopfen unter Verwendung von subkritischem oder superkritischem trockenem Kohlendioxid als Extraktionsmittel ist es möglich, hochwertige Hopfenextrakte herzustellen, die einen verringerten Anteil an Harz mit ungünstigen Eigenschaften (derartige Harzprodukte beeinträchtigen in erheblichem Umfang die Bierqualität) enthalten, indem man lediglich trockenes Kohlendioxid verwendet, aus dem das Wasser durch Kontakt mit einem Trockenmittel entfernt worden ist.
- 2) Die Verwendung von Kohlendioxid als Extraktionsmittel ermöglicht es, sicher anzuwendende und hygienisch einwandfreie Hopfenextrakte zu erhalten, die frei von Resten an organischen Lösungsmitteln sind.
- 3) Die Rückführung und Wiederverwendung von Kohlendioxid ermöglicht es, auf wirtschaftliche Weise Hopfenextrakte mit einem hohen Gehalt an Hopfenaromastoffen zu erhalten.

Die auf diese Weise erhaltenen Hopfenextrakte, die verminderte Mengen an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften enthalten, eignen sich sehr gut zur Herstellung von hochwertigem Bier mit herben und erfrischenden Geschmacks- und Aromaeigenschaften.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen, Vergleichsbeispielen und Testbeispielen näher erläutert.

## Beispiel 1

Unter Verwendung einer Extraktionskammer 4 mit einem Fassungsvermögen von 2 Liter wird gemäß Fig. 1 Hopfen extrahiert.

702 g gemahlene Hopfenpellets (mit einem Wassergehalt von etwa 10%), die üblicherweise zur Herstellung von Bier verwendet werden, werden in der Extraktionskammer vorgelegt und einer Extraktion und Abtrennung von Hopfenextrakten unter Verwendung von superkritischem Kohlendioxid bei einem Druck der Extraktionskammer von 230 kg/cm<sup>2</sup>, einer Temperatur der Extraktionskammer von 40°C, einem Druck der Trennkammer von 50 kg/cm<sup>2</sup> und einer Temperatur der Trennkammer von 40°C unterworfen. Das die Trennkammer verlassende Kohlendioxid wird durch die mit 500 g Kieselgel gepackte Trockenkammer geleitet, wodurch das Wasser entfernt wird. Anschließend wird das Kohlendioxid zurückgeleitet.

Nach Passage der Trockenkammer weist das Kohlendioxid einen Wassergehalt von 150 ppm auf.

Nach Kreislaufführung des Kohlendioxids für etwa 5 Stunden erhält man 102,8 g hellgrünen Hopfenextrakt in der Trennkammer. Das Gewicht der verbleibenden Hopfenpellets beträgt 569,2 g.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten Hopfenpellets und der erhaltene Hopfenextrakt werden flüssigchromatographisch auf ihren Gehalt an Hauptbestandteilen und Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Die flüssigchromatographische Analyse wird gemäß dem Verfahren von Ono et al. (M. Ono, Y. Kakudo, R. Yamamoto, K. Nagami und J. Kumada, J. Amer. Soc. Brew. Chem., Bd. 45 (1987), Seite 70 – 76) durchgeführt. Die Einheitsmenge an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften wird als das Verhältnis der Peakfläche der Gruppe von Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften zur Peakfläche des internen Standards angegeben. Im erhaltenen Hopfenextrakt werden keine Harzprodukte mit ungünstigen Eigenschaften nachgewiesen.

Bei der Herstellung von Bier isomerisieren während des Siedens der Würze  $\alpha$ -Säuren im Hopfen zu Iso- $\alpha$ -säuren, wodurch man den erfrischenden bitteren Biergeschmack erzielt, wie vorstehend erläutert worden ist. Daher wird in den meisten Fällen die Menge des verwendeten Hopfens auf der Basis des Gehalts an  $\alpha$ -Säuren im Hopfen festgelegt. Da fast die gesamten im Hopfen enthaltenen Harzprodukte mit ungünstigen Eigenschaften in das Bier übergehen, wird die Menge an pro Gramm  $\alpha$ -Säuren gebildeten Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften berechnet. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle I aufgeführt. Der bittere Biergeschmack verbessert sich mit einem abnehmenden Anteil der pro Gramm  $\alpha$ -Säuren gebildeten Harzprodukte mit ungünstigen Eigenschaften.

## Beispiel 2

Hopfen wird unter den Bedingungen von Beispiel 1 extrahiert und abgetrennt, mit der Abänderung, daß die Menge an gemahlenden Hopfenpellets 669 g beträgt und die Trockenkammer mit 500 g Calciumchlorid anstelle von Kieselgel gepackt wird. Nach Durchlaufen der Trockenkammer weist das Kohlendioxid einen Wassergehalt von 278 ppm auf.

Nach etwa 5-stündiger Kreislaufführung des Kohlendioxids werden 93,7 g hellgrüner Hopfenextrakt in der Trennkammer erhalten. Das Gewicht der verbleibenden Hopfenpellets beträgt 532,6 g.

Die als Ausgangsprodukt verwendeten Hopfenpellets und der erhaltene Hopfenextrakt werden gemäß Beispiel 1 flüssigchromatographisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. In den Hopfenextrakten werden keine Harzprodukte mit ungünstigen Eigenschaften nachgewiesen.

## Beispiel 3

Unter Verwendung von superkritischem Kohlendioxid werden gemäß Beispiel 1 680 g gemahlene Hopfenpellets einer Extraktion und Abtrennung unterzogen, mit der Abänderung, daß der Druck in der Extraktionskammer 150 kg/cm<sup>2</sup>, die Temperatur in der Extraktionskammer 50°C, der Druck in der Trennkammer 45 kg/cm<sup>2</sup> und die Temperatur in der Trennkammer 40°C betragen. Das die Trennkammer verlassende Kohlendioxid wird zur Entfernung von Wasser durch die mit 500 g Kieselgel gepackte Trockenkammer geleitet. Danach wird es zurückgeführt.

Nach Durchlaufen der Trockenkammer weist das Kohlendioxid einen Wassergehalt von 125 ppm auf. Nach etwa 5-stündiger Kreislaufführung erhält man in der Trennkammer 85,2 g hellgrünen Hopfenextrakt. Das Gewicht der restlichen Hopfenpellets beträgt 559,8 g. Die als Ausgangsmaterial verwendeten Hopfenpellets und der erhaltene Hopfenextrakt werden gemäß Beispiel 1 flüssigchromatographisch analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Im Hopfenextrakt wird kein Harzprodukt mit ungünstigen Eigenschaften nachgewiesen.

## Beispiel 4

Hopfen wird gemäß Beispiel 1 einer Extraktions- und Trennbehandlung unterzogen, mit der Abänderung, daß die Menge des in der Trockenkammer gepackten Kieselgels 250 g beträgt. Das rückgeführte Kohlendioxid weist einen Wassergehalt von 450 ppm auf. Man erhält in der Trennkammer 82,9 g hellgrünen Hopfenextrakt. Das Gewicht der restlichen Hopfenpellets beträgt 521,7 g. Die als Ausgangsmaterial verwendeten Hopfenpellets und der erhaltene Hopfenextrakt werden flüssigchromatographisch analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Im erhaltenen Hopfenextrakt werden keine Harzprodukte mit ungünstigen Eigenschaften nachgewiesen.

## Beispiel 5

Hopfen wird gemäß Beispiel 2 einer Extraktions- und Trennbehandlung unterworfen, mit der Abänderung, daß die Menge des in der Trockenkammer gepackten Calciumchlorids 200 g beträgt. Das rückgeführte Kohlendioxid weist einen Wassergehalt von 780 ppm auf. In der Trennkammer erhält man 84,0 g hellgrünen Hopfenextrakt. Das Gewicht der restlichen Hopfenpellets beträgt 540,3 g. Die als Ausgangsprodukt verwendeten Hopfenpellets und der erhaltene Hopfenextrakt werden flüssigchromatographisch analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Es ergibt sich, daß nur 0,36% der in den als Ausgangsmaterial verwendeten Hopfenpellets enthaltenen Harzprodukte mit ungünstigen Eigenschaften zusammen mit den Hopfenextrakten extrahiert werden.

## Vergleichsbeispiel 1

Hopfen wird unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 einer Extraktions- und Trennbehandlung unterzogen, mit der Abänderung, daß die Menge der gemahlenen Hopfenpellets 683 g beträgt und die Trockenkammer nicht mit einem Trockenmittel beschickt wird. Das rückgeführte Kohlendioxid weist einen Wassergehalt von 1250 ppm auf. Nach etwa 5-stündiger Kreislaufführung des Kohlendioxids erhält man in der Trennkammer 88,3 g hellgrünen Hopfenextrakt. Das Gewicht der restlichen Hopfenpellets beträgt 580,3 g.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten Hopfenpellets und der erhaltene Hopfenextrakt werden gemäß Beispiel 1 flüssigchromatographisch analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. 36,9% der in den als Ausgangsmaterial verwendeten Hopfenpellets enthaltenen Harzprodukte mit ungünstigen Eigenschaften werden mit dem Hopfenextrakt extrahiert.

## Beispiel 6

Etwa 1 kg der in Beispiel 1 verwendeten Hopfenpellets werden 18 Stunden in einem Thermostaten bei 50°C stehengelassen, um den Anteil an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften in den Hopfenpellets zu erhöhen (nachstehend werden diese Pellets als minderwertige Pellets bezeichnet). Hopfen wird unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 einer Extraktions- und Trennbehandlung unterzogen, mit der Abänderung, daß 403 g gemahlenes Produkt, das aus den vorstehend hergestellten minderwertigen Hopfenpellets erhalten worden ist, in der Extraktionskammer vorgelegt werden und das superkritische Kohlendioxid 2 Stunden im Kreislauf geführt wird.

Das aus der Trennkammer austretende Kohlendioxid wird zur Entfernung von Wasser durch die mit 500 g Kieselgel gepackte Säule geleitet. Anschließend wird das Kohlendioxid zurückgeführt. Nach Durchlaufen der Trockenkammer weist das Kohlendioxid einen Wassergehalt von 165 ppm auf.

Nach etwa 2-stündiger Kreislaufführung des Kohlendioxids erhält man in der Trennkammer 21,3 g hellgrünen Hopfenextrakt. Das Gewicht der restlichen Hopfenpellets beträgt 352,7 g.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten minderwertigen Hopfenpellets und der erhaltene Hopfenextrakt werden gemäß Beispiel 1 flüssigchromatographisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Nur 3,7% der in den minderwertigen Hopfenpellets enthaltenen Harzprodukte mit ungünstigen Eigenschaften werden zusammen mit dem Hopfenextrakt extrahiert.

## Vergleichsbeispiel 2

Unter Verwendung von superkritischem Kohlendioxid wird Hopfen unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 6 einer Extraktions- und Trennbehandlung unterzogen, mit der Abänderung, daß 398 g der in Beispiel 6 verwendeten gemahlenen Hopfenpellets in der Extraktionskammer vorgelegt werden und die Trockenkammer nicht mit einem Trockenmittel beschickt wird. Das rückgeführte Kohlendioxid weist einen Wassergehalt von 1650 ppm auf.

Nach etwa 2-stündiger Kreislaufführung des Kohlendioxids erhält man in der Trennkammer 20,8 g hellgrünen Hopfenextrakt. Das Gewicht der restlichen Hopfenpellets beträgt 363,7 g.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten minderwertigen Hopfenpellets und der erhaltene Hopfenextrakt werden flüssigchromatographisch gemäß Beispiel 1 analysiert. Wie aus Tabelle I hervorgeht, werden 43,1% der in den minderwertigen Hopfenpellets enthaltenen Harzprodukte mit minderwertigen Eigenschaften extrahiert.

Tabelle I

Nr.	Hauptkomponenten im Hopfen				Hauptkomponenten im Hopfenextrakt				Ausbeute an den einzelnen Komponenten		
	Gesamtgewicht (g)	$\alpha$ -Säuren (g)	$\beta$ -Säuren (g)	Harz mit ungünstigen Eigenschaften (Einheiten)	Harz mit ungünstigen Eigenschaften pro $\alpha$ -Säuren (Einheiten)	Gesamtgewicht (g)	$\alpha$ -Säuren (g)	$\beta$ -Säuren (g)	Harz mit ungünstigen Eigenschaften (Einheiten)	Harz mit ungünstigen Eigenschaften pro $\alpha$ -Säuren (Einheiten)	Harz mit ungünstigen Eigenschaften (Einheiten)
Bsp. 1	702	38,9	39,5	$3,70 \times 10^6$	$9,5 \times 10^4$	102,8	38,7	39,4	ND	-	-
Bsp. 2	669	37,1	37,7	$3,53 \times 10^6$	$9,5 \times 10^4$	93,7	37,0	37,7	ND	-	-
Bsp. 3	680	37,7	38,3	$3,58 \times 10^6$	$9,5 \times 10^4$	85,2	37,5	38,2	ND	-	-
Bsp. 4	633	35,1	35,6	$3,34 \times 10^6$	$9,5 \times 10^4$	82,9	35,0	35,5	ND	-	-
Bsp. 5	656	36,3	36,9	$3,46 \times 10^6$	$9,5 \times 10^4$	84,0	36,1	36,7	$1,23 \times 10^4$	$3,4 \times 10^2$	0,36
Bsp. 6	403	6,1	5,8	$2,93 \times 10^6$	$48,0 \times 10^4$	21,3	6,1	5,8	$1,08 \times 10^5$	$1,8 \times 10^4$	3,7
Vgl.-bsp. 1	683	37,8	38,5	$3,60 \times 10^6$	$9,5 \times 10^4$	88,3	37,8	38,5	$1,33 \times 10^6$	$3,5 \times 10^4$	36,9
Vgl.-bsp. 2	398	6,0	5,7	$2,90 \times 10^6$	$48,3 \times 10^4$	20,8	6,0	5,7	$1,25 \times 10^6$	$20,8 \times 10^4$	43,1

ND: Nicht nachgewiesen.



## Testbeispiel

Die in den Beispielen 4 und 6 und den Vergleichsbeispielen 1 und 2 erhaltenen Hopfenextrakte werden zur Bierherstellung verwendet. Das erhaltene Bier wird einer sensorischen Prüfung durch sechs erfahrene Prüfer im Hinblick auf Geruch von oxidiertem Hopfen, Intensität des bitteren Geschmacks, Herbheit des bitteren Geschmacks, erfrischende Beschaffenheit und persönliche Vorliebe bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt. Die Menge des für das Bier verwendeten Hopfenextraktes wird so eingestellt, daß die erhaltenen Biere den gleichen bitteren Geschmackswert aufweisen.

Tabelle II

Sensorische Bewertung	Beispiele		Vergleichsbeispiele	
	4	6	1	2
Geruch von oxidiertem Hopfen	keiner	keiner	geringfügig	stark
Intensität der Bitterkeit	mäßig	mäßig	mäßig	schwach
Herbheit der Bitterkeit	gut	gut	etwas schlecht	schlecht
erfrischende Beschaffenheit	gut	gut	gut	schlecht
Persönliche Vorliebe (angenehm/unangenehm)	4/2	6/0	2/4	0/6

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hopfenextrakt mit einem verminderten Anteil an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften, bei dem eine Extraktion mit Kohlendioxid in subkritischem oder superkritischem Zustand durchgeführt und das Kohlendioxid zurückgeführt und erneut verwendet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zur Extraktion verwendete Kohlendioxid trocken ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt des Kohlendioxids höchstens 1000 ppm beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlendioxid im subkritischen oder superkritischen Zustand einen Druck von 60 bis 400 kg/cm<sup>2</sup> und eine Temperatur von 25 bis 100°C aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlendioxid vor der Rückführung in das Extraktionsverfahren und nach dem Abtrennen des Hopfenextrakts durch Kontakt mit einem Trockenmittel getrocknet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trockenmittel unter Kieselgel, Calciumchlorid, Calciumsulfat, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, wasserabsorbierenden Harzen und porösen Materialien ausgewählt wird.
6. Hopfenextrakt mit einem verminderten Anteil an Harzprodukten mit ungünstigen Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß er gemäß dem Verfahren von einem der Ansprüche 1 bis 5 erhältlich ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

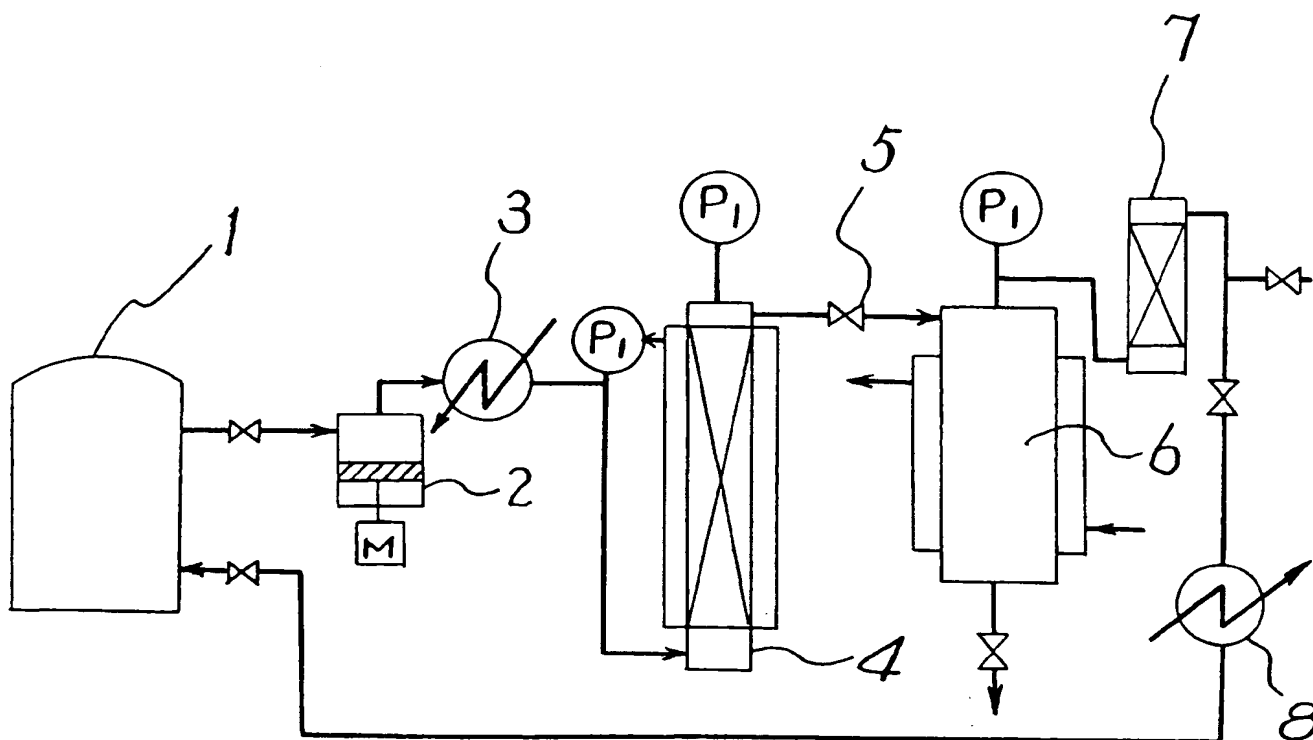


FIG. 1